

## PATENT COOPERATION TREATY

### **PCT**

### NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

### From the INTERNATIONAL BUREAU

Commissioner **US Department of Commerce United States Patent and Trademark** Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24

Arlington, VA 22202 **ETATS-UNIS D'AMERIQUE** 

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 06 December 2000 (06.12.00) International application No. PCT/EP00/03939

International filing date (day/month/year)

03 May 2000 (03.05.00)

Applicant's or agent's file reference 6713Star9939

Priority date (day/month/year) 11 May 1999 (11.05.99)

**Applicant** 

HIMMELSBACH, Peter et al

1.	. The designated Office is hereby notified of its election made:
	X in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
	11 November 2000 (11.11.00)
	in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2.	The election X was
	was not
	made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Charlotte ENGER

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 Telephone No.: (41-22) 338.83.38

# **PCT**

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	WEITERES siehe Mitte	eilung über die Übermittlung des internationalen				
6713Star9939	Recherche	enberichts (Formblatt PCT/ĬSA/220) sowie, soweit , nachstehender Punkt 5				
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)				
PCT/EP 00/03939	(Tag/Monat/Jahr) 03/05/2000	11/05/1999				
Anmelder	03/03/2000	11/03/1999				
Amneidei						
BEIERSDORF AG						
BETERSDORF Ad						
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Int	e von der Internationalen Recherch	enbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß				
The topic wild domine	emationalen baro abermitten.					
Dieser internationale Recherchenbericht umfa	Bt insgesamt 3	Blätter.				
		it genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.				
1. Grundlage des Berichts						
<ul> <li>a. Hinsichtlich der Sprache ist die inter durchgeführt worden, in der sie eing</li> </ul>	nationale Recherche auf der Grund!	age der internationalen Anmeldung in der Sprache				
_						
Die internationale Recherche Anmeldung (Regel 23.1 b)) o	∍ ist auf der Grundlage einer bei der durchaeführt worden.	Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen				
b. Hinsichtlich der in der internationaler	Anmeldung offenbarten Nucleotid	- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale				
Hecherche auf der Grundlage des S	equenzprotokolls durchgeführt word	en, das				
	dung in Schriflicher Form enthalten i					
	nalen Anmeldung in computerlesba in schriftlicher Form eingereicht wo					
<del></del>	i in computerlesbarer Form eingereicht wo					
		uenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der				
internationalen Anmeldung ir	n Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wu	rde vorgelegt.				
Die Erklärung, daß die in cor wurde vorgelegt.	nputerlesbarer Form erfaßten Inform	nationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen,				
2. Bestimmte Ansprüche hab	en sich als nicht recherchierbar e	rwiesen (siehe Feld I).				
	der Erfindung (siehe Feld II).	(				
<del></del>						
4. Hinsichtlich der Bezelchnung der Erfind	lung					
wird der vom Anmelder einge	ereichte Wortlaut genehmigt.					
	Behörde wie folgt festgesetzt:					
TRÄGERMATERIAL MIT KOHÄ	SIVER HAFTMASSE					
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung						
wird der vom Anmelder einge	ereichte Wortlaut genehmigt.					
wurde der Wortlaut nach Rec	gel 38.2b) in der in Feld III angegebe innerhalb eines Monats nach dem D	nen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der atum der Absendung dieses internationalen				
6. Folgende Abbildung der <b>Zeichnungen</b> is	•	ffentlichen: Abb. Nr. 3				
X wie vom Anmelder vorgeschl		keine der Abb.				
	ne Abbildung vorgeschlagen hat.	LI ROME del Abb.				
weil diese Abbildung die Erfir						

		n <sub>e</sub>

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Betr. Anspruch Nr.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09J7/04 A61L15/58

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### **B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Kategorie®

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09J A61L A61F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

<b></b>		
A	EP 0 826 380 A (BEIERSDORF AG) 4. März 1998 (1998-03-04)	1-14
	in der Anmeldung erwähnt	
]	Seite 2, Zeile 48 - Zeile 57	
	Seite 3, Zeile 53 - Zeile 59 Seite 4, Zeile 8 - Zeile 11	
	Seite 4, Zeile 51 - Zeile 11	
	Seite 5, Zeile 31 - Zeile 40	
	Beispiele	
A	DE 196 20 107 A (BEIERSDORF AG)	1-14

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld	C zu
--	------

20. November 1997 (1997-11-20) Seite 2, Zeile 23 - Zeile 65 Seite 3, Zeile 50 - Zeile 65

Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

Beispiel 1

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. August 2000

06/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schlicke, B

2

		·

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03939

	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betrachtkommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Α ·	EP 0 885 942 A (FULLER H B LICENSING FINANC) 23. Dezember 1998 (1998-12-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-3,8,12-16	1-14
A	US 5 453 319 A (GOBRAN RAMSIS) 26. September 1995 (1995-09-26) Beispiele 1-9; Tabellen 1,2 Ansprüche 1-7	1-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP 00/03939

•		101/11 00/03939			
Patent documen		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0826380	Α	04-03-1998	DE AU	19631422 A 2870497 A	12-02-1998 12-02-1998
DE 19620107	΄ Α	20-11-1997	AT AU AU DE WO EP	194277 T 710553 B 2773197 A 59701977 D 9743993 A 0901357 A	15-07-2000 23-09-1999 09-12-1997 10-08-2000 27-11-1997 17-03-1999
EP 0885942	A	23-12-1998	EP WO	0991730 A 9858035 A	12-04-2000 23-12-1998
US 5453319	A	26-09-1995	US AU BR CA DE DE ES IL JP MX WO	5342685 A 659749 B 4285893 A 9306154 A 2125872 A 69311807 D 69311807 T 0641369 A 2105271 T 105455 A 2886686 B 7506747 T 9302428 A 9323488 A	30-08-1994 25-05-1995 13-12-1993 23-06-1998 25-11-1993 31-07-1997 12-02-1998 08-03-1995 16-10-1997 31-01-1996 26-04-1999 27-07-1995 28-02-1994 25-11-1993

<b>Y</b>	

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

# **PCT**

REC'D 1 2 SEP 2001

WIPO

PCT

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	( wanter de dita rieger 70 i o i )
6713Star9939	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03939	Internationales Anmeldedatum(Tag/Monat/Jahr) 03/05/2000 Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 11/05/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder r C09J7/04	nationale Klassifikation und IPK
Anmelder	
BEIERSDORF AG et al.	
Dieser internationale vorläufige Prüft Behörde erstellt und wird dem Anme	ungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten elder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt	5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
<ul> <li>Außerdem liegen dem Bericht Al und/oder Zeichnungen, die geän Behörde vorgenommenen Berich</li> </ul>	NLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen dert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser htigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT)
Diese Anlagen umfassen insgesamt	Blätter
3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folg	genden Punkten:
l        Grundlage des Berichts	
II □ Priorität	
III ☐ Keine Erstellung eines Gu	utachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- Wangende Ennettichkeit	der Erindung
V 🛛 Begründete Feststellung r gewerblichen Anwendbarl	nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der keit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
VI 🔲 Bestimmte angeführte Unt	derlagen
VII 🛛 Bestimmte Mängel der inte	
VIII   Bestimmte Bemerkungen	zur internationalen Anmeldung
Datum der Einreichung des Antrags	Datum der Fertigstellung dieses Berichts
1/11/2000	10.09.2001
lame und Postanschrift der mit der internationale rüfung beauftragten Behörde:	en vorläufigen Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epn	Koul Bush
Fax: +49 89 2399 - 4465	Tel. Nr. +49 89 2399 8296

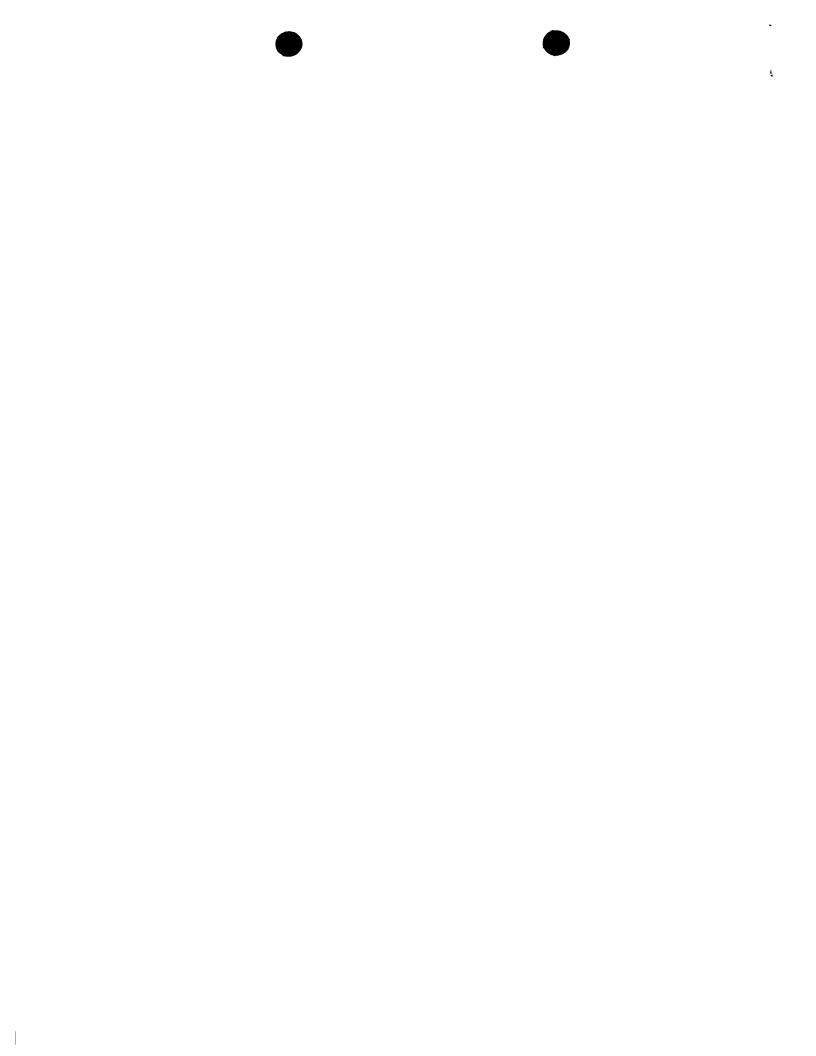
		•
·		

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03939

I. (	Grundi	age	des	<b>Berichts</b>
------	--------	-----	-----	-----------------

	<ol> <li>Hinsichtlich der Bestandteile der internationalen Anmeldung (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)): Beschreibung, Seiten:</li> </ol>										
	1	1-21 ursprüngliche Fassung									
	P	Patentansprüche, Nr.:									
	1	-14	ursprüngliche Fassung								
	Z	eichnungen, Blätter	•								
	1/	2-2/2	ursprüngliche Fassung								
2			ne: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der Eldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern Ints anderes angegeben ist.								
	Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um										
		- ','	ersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach								
		die Veröffentlichung	gssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).								
		die Sprache der Üb ist (nach Regel 55.2	ersetzung, die für die Zwecke der internationalen variändigen.								
3.	Hin inte	sichtlich der in der int rnationale vorläufige	ernationalen Anmeldung offenbarten <b>Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz</b> ist die Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:								
		in der internationale	n Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.								
		zusammen mit der in	nternationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.								
	bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.										
		bei der Behörde nac	hträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.								
		Die Erklärung, daß o Offenbarungsgehalt	las nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt								
		Die Erklarung, dals d	ie in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen tsprechen, wurde vorgelegt.								
4.	Aufg	ırund der Änderunger	n sind folgende Unterlagen fortgefallen:								



## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER **PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03939

	П	Poo obroitus s	•					
	_	Beschreibung,	Seiten:					
		Ansprüche,	Nr.:					
		Zeichnungen,	Blatt:					
5.		Dieser Bericht ist ohr angegebenen Gründ eingereichten Fassur (Auf Ersatzblätter, die beizufügen).	ng hinausgehen	(Regel 70.2(d	orde uber den O o)).	ffenbarungsgeh	alt in der ursprüngi	lich
V.	Begı	aige zusätzliche Beme ründete Feststellung erblichen Anwendba	nach Artikel 3	5(2) hinsichtl en und Erklä	ich der Neuhei ungen zur Stü	t, der erfinderi: tzung dieser Fi	schen Tätigkeit ur	nd der
		stellung			•	and aloce, it	corotellulig	
	Neuh	eit (N)	Ja: Nein:	Ansprüche Ansprüche	1-14			
İ	Erfind	derische Tätigkeit (ET)		Ansprüche Ansprüche	1-14			
(	Gewe	erbliche Anwendbarke		Ansprüche Ansprüche	1-14			
		lagen und Erklärungel Reiblatt	n					

siehe Beiblatt

# VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:



### Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1 = EP-A-0826380

D2 = DE-A-19620107

- 2.1. Dokument D1 offenbart (Seite 2, Zeilen 3-4, Seite 5, Zeilen 2-9 und Beispiel 1) mindestens einseitig selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterialien für medizinische Zwecke, die mit einer Haftschmelzklebemasse beschichtet sind. Die Binde besitzt eine Höchstzugkraft von größer 60N/cm und die Schmelzhaftklebemasse enthält ein Blockpolymer mit einem Styrolgehalt von 30 Mol.% (hierbei scheint es sich um einen Druckfehler zu handeln, da auf Seite 2, Zeilen 55-56 und in Anspruch 3 ein Gesamtstyrolanteil im Polymer von weniger als 35 Gew.-% beschrieben wird). Der Kleber besitzt eine hohe Kohäsivität und eine Verankerung auf dem Trägermaterial von bis zu 12 N/cm.
- 2.2. Der Gegenstand der unabhängigen Ansprüche 1, 13 und 14 scheint sich von der Offenbarung von D1 dadurch zu unterscheiden, daß die Haftmasse bei 25°C und 100 rad/s einen tan  $\delta$  von weniger als 0.4 aufweist.
- 2.3. Dokument D2 beschreibt (Seite 2, Zeilen 3-5 und 40 und Seite 4, Zeilen 4-11) selbstklebend ausgerüstete Trägermaterialien, welche auf mindestens einer Seite nicht vollflächig mit einer Heißschmelzselbstklebemasse beschichtet sind und daraus hergestellt Heftpflaster, Wundschnellverbände, orthopädische Binden und Bandagen und Wundauflagen. Die Klebemassen werden mit einem inerten Gas aufgeschäumt. Es können auch kohäsive Haftbeschichtungen, welche nur auf sich selbst kleben, daraus hergestellt werden. Die Klebemasse enthält ein Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol-Blockcopolymerisat, Parafinkohlenwasserstoffe und Alterungsschutzmittel.
- 2.4. Der Gegenstand der unabhängigen Ansprüche 1, 13 und 14 scheint sich von der



Offenbarung von D2 dadurch zu unterscheiden, daß die Haftmasse bei 25°C und 100 rad/s einen tan  $\delta$  von weniger als 0.4 aufweist.

- 2.5. Die abhängigen Ansprüche 2-12 stellen spezielle Ausgestaltungen des unabhängigen Anspruchs 1 dar und scheinen sich von den Offenbarungen von D1 und D2 mindestens durch das oben beschriebene Merkmal zu unterscheiden.
- Da nicht klar ist, wodurch sich der Gegenstand der Anmeldung strukturell von D1 und D2 unterscheidet (siehe Punkt VII), ist keine Analyse der erfinderischen Tätigkeit möglich.
- 4. Alle Ansprüche (1-14) sind gewerblich anwendbar.

### Zu Punkt VII

# Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

1. Die Zusammensetzungen der Haftmassen gemäß vorliegender Anmeldung (Seite 5, Zeilen 29-34), von D1 (Seite 3, Zeilen 5-10) und von D2 (Seite 2, Zeilen 58-65) sind identisch. Die Haftmassen der vorliegenden Anmeldung besitzen aber einen tan  $\delta$  von weniger als 0.4 bei 25°C und 100 rad/s, wogegen die Haftmassen von D1 einen tan  $\delta$  von größer als 0.7 bei 25°C und 100 rad/s und die Selbstklebemassen von D2 einen tan  $\delta$  von größer als 0.45 bei hoher Frequenz/RT besitzen.

Deshalb geht aus der Anmeldung nicht hervor, wie der Fachmann eine Haftmasse mit den in Anspruch 1 geforderten Eigenschaften herstellen kann. Somit entspricht die Anmeldung nicht den Erfordernissen von Artikel 5 PCT.



# Translation

# PATENT COOPERATION TRAITY

# **PCT**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

3

Applicant's or agent's file reference 6713Star9939	FOR FURTHER AC	rion	SeeNotificati Examination	ionofTransmittalofInternational Preliminary Report (Form PCT/IPEA/416)			
International application No. PCT/EP00/03939	International filing date 03 May 2000		·	Priority date (day/month/year) 11 May 1999 (11.05.99)			
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09J 7/04							
Applicant	BEIERSDO	RF A	3				
and is transmitted to the applicant ac  2. This REPORT consists of a total of  This report is also accompanic		eets of t containi ns under eets.	this cover sh	ntional Preliminary Examining Authority neet.  n, claims and/or drawings which have been ions made before this Authority (see Rule			
Lack of unity of inve	Priority  II Priority  III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability  IV Lack of unity of invention						
VI Certain documents cited  VII Certain defects in the international application  VIII Certain observations on the international application							
Date of submission of the demand	D	ate of co	ompletion of	this report			
11 November 2000 (11.1	1.00)	10 September 2001 (10.09.2001)					
Name and mailing address of the IPEA/EP	A	Authorized officer					
Facsimile No.	T	Telephone No.					





International application No.

## PCT/EP00/03939

I.	Basis	of the re	port	
1.	With	regard to	the elements of the international application:*	
		the inte	rnational application as originally filed	
	$\boxtimes$	the des	cription:	
		pages	1-21	, as originally filed
		pages		, filed with the demand
		pages	, filed with the letter of	
	$\boxtimes$	the clai		
		pages		, as originally filed
		pages	, as amended (together with any sta	
		pages		
		pages	, filed with the letter of	
	$\boxtimes$	the drav		
	الحا	pages	1/2-2/2	as originally filed
		pages		
		pages	, filed with the letter of	· <del>-</del>
	$\Box$ .			
	Ш,	-	nce listing part of the description:	
		pages pages		
		pages	, filed with the letter of	, filed with the demand
2.	the ir	nternation e element the lang the lang	guage of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). guage of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). guage of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination	which is:
3.	With prelin	contain filed to furnishe furnishe The sta internat	to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international applic tamination was carried out on the basis of the sequence listing:  ed in the international application in written form.  gether with the international application in computer readable form.  ed subsequently to this Authority in written form.  ed subsequently to this Authority in computer readable form.  attement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond tional application as filed has been furnished.  attement that the information recorded in computer readable form is identical to the written mished.	the disclosure in the
4.			che claims, Nos	
		beyond t cement s	ort has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**  theets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under A.	rticle 14 are referred to
	and 7	<i>0.17)</i> .	as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain an	



International application No. PCT/EP 00/03939

Reasoned statement under Article 3 citations and explanations supporti	35(2) with regard to novelty ng such statement	, inventive step or industrial app	licability;
Statement			
Novelty (N)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-14	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO.

- 2. Citations and explanations
  - This report makes reference to the following documents:

D1: EP-A-0 826 380 D2: DE-A-19 620 107.

- 2. D1 (page 2, lines 3-4, page 5, lines 2-9 and Example 1) discloses support materials for medical use which are self-adhesive at least on one side and are coated with a hot-melt adhesive material. The adhesive has a maximum tensile force of more than 60/cm and the hot-melt adhesive material contains a block polymer with a sytrene content of 30 mol.% (this seems to be a typing error, since page 2, lines 55-56 and Claim 3 describe a total styrene portion in the polymer of less than 35 wt.%). The bonding agent has a high cohesiveness and an anchorage to the support material of up to 12 N/cm.
- 2.2 The subject matter of independent Claims 1, 13 and 14 appears to differ from the disclosure of D1 in that the adhesive substance has a tan  $\delta$  of less than 0.4 at 25°C and 100 rad/s.



- 2.3 D2 (page 2, lines 3-5 and 40 and page 4, lines 4-11) describes self-adhesive support materials which are coated on at least one side, but not over the entire surface, with a hot-melt adhesive material and the adhesive plaster, adhesive dressing, orthopedic bandages and bandages and wound dressings produced therefrom. The adhesive material is expanded with an inert gas. Cohesive adhesive coatings can also be produced therefrom which adhere only to themselves. The adhesive material contains a sytrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer, paraffin hydrocarbons and antioxidants.
- 2.4 The subject matter of independent Claims 1, 13 and 14 appears to differ from the disclosure of D2 in that the adhesive material has a tan  $\delta$  of less than 0.4 at 25°C and 100 rad/s.
- 2.5 Dependent Claims 2 to 12 relate to special configurations of independent Claim 1 and appear to differ from the disclosures of D1 and D2 at least by the aforementioned feature.
- 3. Since it is not clear how the subject matter according to the application differs structurally from D1 and D2 (see Box VII), an analysis of inventive step is not possible.
- 4. All Claims (1 to 14) are industrially applicable.

		-

nternational application No.
PCT/EP 00/03939

### VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. The compositions of the adhesive materials according to the present application (page 5, lines 29-34), D1 (page 3, lines 5-10) and D2 (page 2, lines 58-65) are identical. However, the adhesive materials of the present application have a tan  $\delta$  of less than 0.4 at 25°C and 100 rad/s, whereas the adhesive materials according to D1 have a tan  $\delta$  of more than 0.7 at 25°C and 100 rad/s and the self-adhesive materials according to D2 have a tan  $\delta$  of more than 0.45 at high frequency/RT.

Thus the application does not indicate how a person skilled in the art can produce an adhesive material with the properties in Claim 1.

The application therefore does not meet the requirements of PCT Article 5.

Form PCT/IPEA/409 (Box VII) (January 1994)

·---

		_	•
			•

PCT WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C09J 7/04, A61L 15/58

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/68334

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

16. November 2000 (16.11.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/03939

(22) Internationales Anmeldedatum:

3. Mai 2000 (03.05.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 21 743.2

11. Mai 1999 (11.05.99)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BEIERS-DORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HIMMELSBACH, Peter [DE/DE]; Rübker Strasse 16A, D-21614 Buxtehude (DE). KUMMER, Andreas, B. [DE/DE]; Ronneburger Kirchweg 13, D-21079 Hamburg (DE). MEYER-INGOLD, Wolfgang [DE/DE]; Am Hasenkamp 29, D-22457 Hamburg (DE).

74) Gemeinsamer Vertreter; BEIERSDORF AG; Unnastrasse 48, O

D-20245 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, US, europhisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

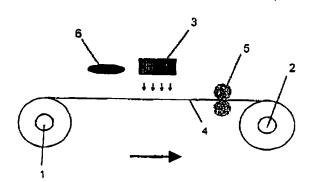
Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Anspriiche zugelassenen

Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen eintreffen.

(54) Title: SUPPORT MATERIAL WITH A COHESIVE ADHESIVE SUBSTANCE

ត់ទី) Bezeichnung: TRÄGERMATERIAL MIT KOHÄSIVER HAFTMASSE



(\$7) Abstract

Ш

The invention relates to a support material for medical use, which is coated with a contact-holding adhesive on at least one side. The support material has a maximum tensile force of at least 800 cN/cm and an adhesive force on the rear side of nor less than 10 cN/cm. The latex-free, cohesive adhesive substance that is applied to the support material contains one or more block copolymers containing less than 65 wt. % styrene and has a tan 6 of less than 0.4 at a temperature of 25 °C and a frequency of 100 rad/s.

### (57) Zusammenfassung

Mindestens einseitig haftklebrig beschichtetes Trägermaterial für medizinische Zwecke mit einer Höchstzugkraft von mindestens 800 cN/cm und einer Haftkraft auf der Trägerrückseite von nicht weniger als 10 cN/cm, wobei die auf dem Trägermaterial aufgebrachte latexfreie, kohäsive Haftmasse ein oder mehrere Blockcopolymere mit einem Styrolgehalt von weniger als 65 Gew.-% beinhaltet und bei einer Temperatur von 25°C und einer Frequenz von 100 rad/s einen tan δ von weniger als 0,4 aufweist.

·



# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Integnationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C09J 7/04, A61L 15/58

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/68334

A1 |

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

16. November 2000 (16.11.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/03939

(22) Internationales Anmeldedatum:

3. Mai 2000 (03.05.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 21 743.2

11. Mai 1999 (11.05.99)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BEIERS-DORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HIMMELSBACH, Peter [DE/DE]; Rübker Strasse 16A, D-21614 Buxtehude (DE). KUMMER, Andreas, B. [DE/DE]; Rönneburger Kirchweg 13, D-21079 Hamburg (DE). MEYER-INGOLD, Wolfgang [DE/DE]; Am Hasenkamp 29, D-22457 Hamburg (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).

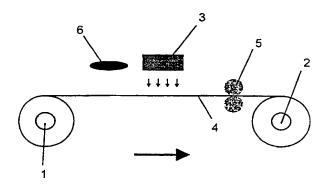
(81) Bestimmungsstaaten: AU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: SUPPORT MATERIAL WITH A COHESIVE ADHESIVE SUBSTANCE

(54) Bezeichnung: TRÄGERMATERIAL MIT KOHÄSIVER HAFTMASSE



### (57) Abstract

The invention relates to a support material for medical use, which is coated with a contact-holding adhesive on at least one side. The support material has a maximum tensile force of at least 800 cN/cm and an adhesive force on the rear side of not less than 10 cN/cm. The latex-free, cohesive adhesive substance that is applied to the support material contains one or more block copolymers containing less than 65 wt. % styrene and has a tan  $\delta$  of less than 0.4 at a temperature of 25 °C and a frequency of 100 rad/s.

### (57) Zusammenfassung

Mindestens einseitig haftklebrig beschichtetes Trägermaterial für medizinische Zwecke mit einer Höchstzugkraft von mindestens 800 cN/cm und einer Haftkraft auf der Trägerrückseite von nicht weniger als 10 cN/cm, wobei die auf dem Trägermaterial aufgebrachte latexfreie, kohäsive Haftmasse ein oder mehrere Blockcopolymere mit einem Styrolgehalt von weniger als 65 Gew.-% beinhaltet und bei einer Temperatur von 25°C und einer Frequenz von 100 rad/s einen tan δ von weniger als 0,4 aufweist.

9

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

				LS	Lesotho	SI	Slowenien
AL	Albanien	ES	Spanien	LT	Litauen	SK	Slowakei
AM	Armenien	FI	Finnland			SN	Senegal
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SZ	Swasiland
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	-	•
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun	•	Korea	PL	Polen		
		KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CU	Kuba		St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC		SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka				
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 00/68334 PCT/EP00/03939

Beschreibung

## TRÄGERMATERIAL MIT KOHÄSIVER HAFTMASSE

10

15

20

25

30

5

Die Erfindung betrifft ein mindestens einseitig beschichtetes Trägermaterial mit einer latexfreien, kohäsiven Haftmasse für medizinische Zwecke, zum Beispiel Bandagen, Binden oder Verbandsstoffe, wobei die einzelnen Lagen oder Bindentouren nur auf sich selbst sicher und auf anderen Substraten, insbesondere der Haut, Haaren oder Kleidungsstücken nicht oder geringfügig haften.

Kohäsiv beschichtete Trägermaterialien sind für medizinische Zwecke bekannt; sie lassen sich handelsüblich unter dem Namen Elohaft ® oder Gazofix ® bei der Firma Beiersdorf erwerben. Üblicherweise werden diese Produkte mit einer Haftmasse auf Basis von Naturkautschuk hergestellt.

Für einige medizinische Indikationen ist ein Verkleben mit der Haut nicht erforderlich. Hier ist es vorteilhaft, wenn das Produkt lediglich auf sich selbst und nicht auf der Haut, den Haaren oder der Kleidung haftet. Diese Eigenschaften des Produktes begünstigen ein schmerzfreies rückstandsfreies Ablösen der Bandage.

Nachteilig ist bei diesen Produkten neben der begrenzten Licht-, Temperatur und Alterungsbeständigkeit auch die Anwesenheit von Proteinen und Peptiden, welche fallweise zu Allergien führen können. Femer werden diese Systeme nicht als 100 %-Systeme verarbeitet, wodurch Hilfsmittel aus der Haftmasse nach der Applikation auf den Träger entfernt werden müssen.

Systeme ohne Trägermatrix - also Systeme ohne gängige organische oder anorganische Lösemittel oder Dispergiermittel - werden als 100 %-Systeme bezeichnet. Sie wer-

WO 00/68334 PCT/EP00/03939

den im elastischen oder thermoplastischen Zustand verarbeitet. Eine gängige Verarbeitungsweise ist die Schmelze.

- DE G 86 24 190 beschreibt einen kohäsiven Verbandstoff, bestehend aus einem Trägermaterial und einer Beschichtung auf Basis einer Acrylharzdispersion. Nachteilig sind hier die geringen Schereigenschaften und das Entfernen des Hilfsmittels bei der Applikation.
- DE A 688 430 offenbart ein mit Naturlatex getränktes Band, wobei das Band eine Nachbehandlung mit Essigsäure erfährt. Derartige Bänder sind jedoch unvorteilhaft hinsichtlich der Flexibilität und der textilen Anmutung. Weiter ist dieses Verfahren durch den zusätzlichen Arbeitsschritt der Nachbehandlung nicht vorteilhaft.
- US 2,238,878 beschreibt eine Binde, welche mit einem Naturlatex beschichtet wird.

20

25

30

US 3,575,782 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von elastischen Umhüllungsmaterialien aus nicht gewebten faserigen Gespinsten und hochelastischen Gummi- oder Polyurethanfäden. Die verwendeten Bindemittel des nichtgewebten Materials verleihen diesem eine haftklebrige Charakteristik.

Aus EP 0 885 942 A1 geht eine Klebemasse hervor, welche eine hohe UV-Beständigkeit hat. Für die Abmischung können Blockcopolymere auf Basis von Di-Blockcopolymeren SEPS und Triblockcopolymeren SEBS eingesetzt werden. Eine Haftmasse wird nicht beschrieben. Die Werte der Klebkraft auf Haut, dem Trägermaterial und der Tack zeigen, daß ein Haften nicht erzielt wird.

In EP 0 443 263 wird eine Klebemasse mit niedrigem Tack offenbart. Eine Verwendung für medikale Produkte wird nicht beschrieben.

Eine weitere Haftbinde wird in DE-OS 29 12 129 beschrieben, welche durch feinste Verteilung einer Kautschukdispersion hergestellt wird.

US 5,692,937 beschreibt eine dehnfähige kohäsive Bandage, welche mit einer Polyurethandispersion beschichtet ist.

Aus der DE 196 31 422 ist ein mindestens einseitig selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial bekannt, wobei die Selbstklebemasse eine Haftschmelzklebemasse ist, die bei einer Frequenz von 0,1 rad/s eine dynamisch-komplexe Glasübergangstemperatur von weniger als -3 °C, bevorzugt von -6 °C bis -30 °C, ganz besonders bevorzugt von -9 °C bis -25 °C, aufweist. Gemäß der dortigen Offenbarung ist vorzugsweise das Verhältnis des Verlustmoduls (viskoser Anteil) zum Speichermodul (elastischer Anteil) der Haftschmelzklebemasse bei einer Frequenz von 100 rad/s bei 25 °C größer 0,7.

Weiterhin bevorzugt ist das Verhältnis des Verlustmoduls (viskoser Anteil) zum Speichermodul (elastischer Anteil) der Haftschmelzklebemasse bei einer Frequenz von 0,1 rad/s bei 25 °C kleiner 0,40.

10

25

30

Mit einer derartigen Klebemasse ausgerüstete Träger zeigen aber keine kohäsiven Eigenschaften. Vielmehr sind sehr hohe Klebkräfte beim Verkleben der Bandage auf der Haut einzustellen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein haftklebrig beschichtetes Trägermaterial herzustellen, welches insbesondere frei von Latex und Naturkautschuk ist, welches nur auf sich selbst haftet und sich rückstandsfrei von der Haut entfernen läßt.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Trägermaterial, wie es im Hauptanspruch beschrieben ist. Die Unteransprüche betreffen vorteilhafte Fortbildungen des Erfindungsgegenstands sowie besonders vorteilhafte Verwendungen desselben.

Demgemäß betrifft die Erfindung ein mindestens einseitig haftklebrig beschichtetes Trägermaterial für medizinische Zwecke mit einer Höchstzugkraft von mindestens 800 cN/cm und einer Haftkraft auf der Trägerrückseite von nicht weniger als 10 cN/cm, wobei die auf dem Trägermaterial aufgebrachte latexfreie, kohäsive Haftmasse

ein oder mehrere Blockcopolymere mit einem Styrolgehalt von weniger als 65 Gew. beinhaltet und

4

- bei einer Temperatur von 25 °C und einer Frequenz von 100 rad/s einen tan  $\delta$  von weniger als 0,4 aufweist.
- Die hohe Scherfestigkeit der Haftmasse wird dabei durch den kohäsiven Charakter des Polymeren erreicht.

Vorteilsweise handelt es sich bei der Haftmasse um eine Haftschmelzmasse, die gegebenenfalls dotiert sein kann.

10

15

20

Der Erweichungspunkt der Haftschmelzmasse liegt höher als 50 °C, da die Beschichtungstemperatur in der Regel mindestens 70 °C beträgt, bevorzugt zwischen 90 °C und 190 °C, ganz besonders bevorzugt 75 °C bis 140 °C. Gegebenenfalls kann eine Nachvernetzung durch UV- oder Elektronenstrahlen-Bestrahlung angebracht sein. Dieses hängt von dem speziellen Aufbau des Stammpolymers oder deren Zusatzstoffen ab.

Für besonders starkhaftende Systeme basiert die kohäsive Haftmasse bevorzugt auf A-B-, A-B-A-Blockcopolymeren oder deren Mischungen. Die harte Phase A ist vornehmlich Polystyrol oder dessen Derivate, und die weiche Phase B Ethylen, Propylen, Butylen, Butadien, Isopren oder deren Mischungen, hierbei besonders bevorzugt Ethylen, Propylen und Butylen oder deren Mischungen.

25

Die Kette der Phase B kann auch artfremde Teile enthalten, wie zum Beispiel Isopren, Butadien oder ähnliche Stoffe. Es können auch Polystyrolblöcke in der weichen Phase B enthalten sein, und zwar bis zu 20 Gew.-%. Der gesamte Styrolanteil ist stets niedriger als 65 Gew.-%, bevorzugt weniger als 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 35 Gew.-%. Bevorzugt werden Styrolanteile zwischen 3 Gew.-% und 35 Gew.-%, da ein niedrigerer Styrolanteil die Haftmasse anschmiegsamer macht.

30

Die Summe der Gewichtsanteile der Blockcopolymere in der Haftmasse liegt vorzugsweise bei mehr als 20 Gew.-%, bevorzugt mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% und am meisten bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%.

Insbesondere die gezielte Abmischung von Di-Block- und Tri-Blockcopolymeren ist vorteilhaft, wobei ein Anteil an Di-Blockcopolymeren von kleiner 80 Gew.-% bevorzugt wird.

Ganz besonders die Abmischung von Blockcopolymeren auf Basis von SEPS und SEBS zeichnet sich durch ihre vielfältigen Variationsmöglichkeiten aus. Besondere Variationen der beiden Polymertypen sind im Verhältnis 1:100 bis 100:1, bevorzugt 1:10 bis 10:1, besonders bevorzugt, 1:3 bis 3:1 vorteilhaft.

Beispielsweise lassen sich verschiedenen A/B-Diblockcopolymere des SEBS mit verschiedenen A/B/A-Triblockcopolymeren des SEPS kombinieren. Eine Zusammenstellung von verschiedenen A/B-Diblockcopolymeren des SEPS mit verschiedenen A/B/A-Triblockcopolymeren des SEBS ist ebenfalls möglich. Weiter ist auch die Kombination von verschiedenen A/B/A-Triblockcopolymeren des SEPS mit verschiedenen A/B/A-Triblockcopolymeren des SEPS mit verschiedenen A/B/A-Triblockcopolymeren des SEBS möglich. Für manche Anwendungen zeigten sich Vorteile durch das Compoundieren von A/B-Diblockcopolymeren des SEBS und des SEPS.

In einer ersten vorteilhaften Ausführungsform beinhaltet die Haftmasse eine oder mehrere A/B-Diblockcopolymertypen auf Basis von SEPS und mindestens eine A/B/A-Triblockcopolymertype auf Basis von SEBS.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform beinhaltet die Haftmasse eine oder mehrere A/B-Diblockcopolymertypen auf Basis von SEBS und mindestens eine A/B/A-Triblockcopolymertype auf Basis von SEPS.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform beinhaltet die Haftmasse eine oder mehrere A/B/A-Triblockcopolymertypen auf Basis von SEPS und mindestens eine A/B/A-Triblockcopolymertype auf Basis von SEBS.

25

20

10

15

In einer vorteilhaften Ausführung weist die kohäsive, latexfreie Haftmasse die nachfolgend angegebene Zusammensetzung auf:

5 Gew.-% bis 90 Gew.-%

5 Gew.-% bis 80 Gew.-%

Klebrigmacher wie Öle, Wachse, Harze und/oder deren Mischungen, bevorzugt Mischungen aus Harzen und Ölen,

weniger als 60 Gew.-% Weichmacher, weniger als 15 Gew.-% Additive,

WO 00/68334 6

weniger als 5 Gew.-%

5

10

20

25

30

Stabilisatoren.

PCT/EP00/03939

Die als Klebrigmacher dienenden aliphatischen oder aromatischen Öle, Wachse und Harze sind bevorzugt Kohlenwasserstofföle, -wachse und -harze, wobei sich die Öle (wie Paraffinkohlenwasserstofföle) oder die Wachse (wie Paraffinkohlenwasserstoffwachse) durch ihre Konsistenz günstig auf die Haftwirkung auswirken. In einer speziellen Form beinhaltet die Haftmasse mindestens ein aliphatisches Kohlenwasserstoffharz und mindestens ein aromatisches Kohlenwasserstoffharz. Als Weichmacher finden mittel- oder langkettige Fettsäuren und/oder deren Ester Verwendung. Diese Zusätze dienen dabei der Einstellung der Hafteigenschaften und der Stabilität. Gegebenenfalls kommen weitere Stabilisatoren und andere Hilfsstoffe zum Einsatz.

Ein Füllen der kohäsiven Haftmasse mit mineralischen Füllstoffen, Fasern, Mikrohohloder -vollkugeln ist möglich.

Die kohäsiven Haftmassen sind vorzugsweise so eingestellt, daß sie bei einer Frequenz von 0,1 rad/s eine dynamisch-komplexe Glasübergangstemperatur von weniger als -30 °C, bevorzugt von weniger als -50 °C, ganz besonders bevorzugt von -55 °C bis -150 °C, aufweisen.

Insbesondere orthopädischen Binden und Bandagen sind hohe Anforderungen bezüglich der Hafteigenschaften gestellt. Für eine ideale Anwendung sollte die Haftmasse keine Anfaßklebrigkeit aufweisen. Weiterhin ist, damit es zu keinem Verrutschen kommt, eine hohe Scherfestigkeit der Haftmasse notwendig.

Durch die gezielte Absenkung der Glasübergangstemperatur der Haftmasse infolge der Auswahl der Klebrigmacher, der Weichmacher sowie der Polymermolekülgröße und der Molekularverteilung der Einsatzkomponenten wird die notwendige funktionsgerechte Haftung auf sich selbst, also der Trägerrückseite des Flächengebildes erreicht.

Die hohe Scherfestigkeit der hier eingesetzten Haftmasse wird durch die hohe Kohäsivität des Blockcopolymeren erreicht. Die geringe Anfaßklebrigkeit ergibt sich durch die

PCT/EP00/03939

eingesetzte Palette an Klebrigmachern und Weichmachern in Kombination mit dem Blockcopolymer.

Die Produkteigenschaften wie Anfaßklebrigkeit und Scherstabilität lassen sich mit Hilfe einer dynamisch-mechanischen Frequenzmessung gut quantifizieren. Hierbei wird ein schubspannungsgesteuertes Rheometer verwendet.

Die Ergebnisse dieser Meßmethode geben Auskunft über die physikalischen Eigenschaften eines Stoffes durch die Berücksichtigung des viskoelastischen Anteils. Hierbei wird bei einer vorgegebenen Temperatur die kohäsive Haftmasse zwischen zwei planparallelen Platten mit variablen Frequenzen und geringer Verformung (linear viskoelastischer Bereich) in Schwingungen versetzt. Über eine Aufnahmesteuerung wird computerunterstützt der Quotient ( $Q = \tan \delta$ ) zwischen dem Verlustmodul (G" viskoser Anteil) und dem Speichermodul (G' elastischer Anteil) ermittelt.

Q = 
$$\tan \delta = G''/G'$$

10

20

25

Für das subjektive Empfinden der Anfaßklebrigkeit (Tack) wird eine hohe Frequenz gewählt sowie für die Scherfestigkeit eine niedrige Frequenz.

Eine niedriger Zahlenwert bedeutet eine geringe Anfaßklebrigkeit und eine gute Scherstabilität.

Bezeichnung	Scherfestigkeit	Anfaßklebrigkeit	
	niedrige Frequenz/RT	hohe Frequenz/RT	
Haftmasse A	$\tan \delta = 0.08 \pm 0.03$	$\tan \delta = 0.24 \pm 0.03$	
Haftmasse B	$\tan \delta = 0.32 \pm 0.03$	$\tan \delta = 0.15 \pm 0.03$	

Bei erfindungsgemäßen Haftmassen ist das Verhältnis des viskosen Anteils zum elastischen Anteil bei einer Frequenz von 100 rad/s bei 25 °C kleiner 0,4, insbesondere 0,02 bis 0,37 sowie dann 0,04 bis 0,28. Vorzugsweise weisen die Haftmassen auf ein Verhältnis des viskosen Anteils zum elastischen Anteil bei einer Frequenz von 0,1 rad/s bei 25 °C kleiner 0,5, bevorzugt zwischen 0,35 und 0,02, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 0,05.

WO 00/68334

PCT/EP00/03939

Als bevorzugtes Verfahren zur Herstellung einer offenporigen, luft- und wasserdampfdurchlässigen kohäsiven Beschichtung der Haftmasse auf dem Trägermaterial kann die Spinntechnologie zur Applikation von thermoplastischen Kunststoffen und Klebern herangezogen werden.

Das kontaktlose Beschichten und Auftragen von Haftmassen in Form von Haftschmelzmassen durch Spinnen oder Sprühen mit Druckluft oder inerten Gasen findet bereits vielfach erfolgreichen Einsatz.

10

15

20

25

30

Bei hohen Anforderungen an Gleichmäßigkeit und geringes Flächengewicht zeigen sich bei hohen Viskositäten jedoch enge Grenzen für die Beschichtung auf. Besonders bei Applikationen von höherviskosen Klebstoffen über 10 Pa\*s tritt eine Neigung zum starken "Klecksen" auf. Aufgrund wissenschaftlicher Grundlagenforschung zur Sprühstrahltheorie wurden deshalb spezielle Sprühverfahren für höherviskose (hochmolekulare) Thermoplaste entwickelt.

Mit dem Meltspin-, Acufiber- und Durafiber-Verfahren sind heute Thermoplaste auf dem Pressur-Sensitivsektor bis 2000 Pa\*s bei 200 °C verarbeitbar. Damit wird eine Breite von Einsatzmöglichkeiten auf dem Sektor des Sprühens von thermoplastischen Klebstoffen möglich.

Die Vorteile dieser Auftragstechnik wie berührungsloses, geometrieunabhängiges Beschichten bei gleichzeitiger geringer Wärmebelastung der Träger eröffnet völlig neue Bindenspezialitäten.

Die Vielzahl der Verfahren werden beispielhaft von Acumeter, J+M-Laboratories, Dynafiber, ITO Dynatex Nordson beschrieben. Allen gleich sind die Strömungsvorgänge in den Sprühdüsen. Die geschmolzenen thermoplastischen Kunststoffe zählen dabei zur Gruppe der nichtnewtonschen Flüssigkeiten mit strukturviskosem Fließverhalten, d.h., Schubspannung und Geschwindigkeit der Beschichtung sind nicht linear miteinander verbunden. Die als Schmelzklebstoffe gebräuchlichsten thermoplastischen Polymere bestehen aus linearen und/oder verzweigten Kettenmolekülen. Beim Vorgang des aerodynamischen Verstreckens wächst die Fließgeschwindigkeit am Sprühfaden und die

**WO 00/68334** 9

Moleküle werden mehr und mehr entflochten und orientieren sich in der Strömungsrichtung.

PCT/EP00/03939

Aus diesem Grunde haben alle Düsen ein Innenmischprinzip vorgesehen, bei dem die Klebstoffe innerhalb der Düsenkammer schon von strömender Druckluft umflossen werden. Der engste Spalt ist damit der Düsenaustritt. Dabei kann der Austrittsspalt rund oder schlitzförmig sein. Wird dieser Sprühfaden auf ein Substrat gesprüht, so entsteht ein sogenanntes Wirrvlies, dessen Struktur in sich verknüpft ist. Das Wirrvlies besteht aus einer regellosen, homogenen Anordnung eines verschlungenen Endlosfadens.

10

Die vliesartig versponnenen, über eine beliebig von der Beschichtungsbreite abhängende Anreihung von Düsen kontaktlos aufgetragene Schicht verfügt über eine im Vergleich zu vollflächigen Beschichtungen vielfach höhere freie Oberfläche.

15

Ergänzend hierzu bietet auch das Spinnverfahren ebenfalls einige verfahrenstechnische Möglichkeiten für den Einsatz von partiellen Beschichtungen für Haftmassen.

20

Weiter ist es möglich, Bestandteile der Flächengebilde zu be- oder umspinnen. Beispielhaft können die Fäden eines Gewebes oder Gewirkes umsponnen sein, so die eigentliche Beschichtung nur einseitig erfolgt, und dennoch ein guter Lagenverbund entstehen kann.

25

Eine abgewandelte funktionsgerechte Verwendung des Flächengebildes wird durch das Schäumen der Haftmassen erreicht.

30

Die zu verwendenden Haftmassen werden dabei bevorzugt mit inerten Gasen wie Stickstoff, Kohlendioxid, Edelgasen, Kohlenwasserstoffen oder Luft oder deren Gemischen geschäumt. In manchen Fällen hat sich ein Aufschäumen zusätzlich durch thermische Zersetzung gasentwickelnder Substanzen wie Azo-, Carbonat- und Hydrazid-Verbindungen als geeignet erwiesen.

Der Schäumungsgrad, d.h. der Gasanteil, sollte mindestens etwa 5 Vol.-% betragen und kann bis zu etwa 85 Vol.-% reichen. In der Praxis haben sich Werte von 10 Vol.-% bis

WO 00/68334

15

20

25

30

75 Vol.-%, bevorzugt 50 Vol.-%, gut bewährt. Wird bei relativ hohen Temperaturen von ungefähr 100 °C und vergleichsweise hohem Innendruck gearbeitet, entstehen sehr offenporige Schaumschichten, die besonders gut luft- und wasserdampfdurchlässig sind.

PCT/EP00/03939

Die vorteilhaften Eigenschaften der Vorrichtung sind die gute Anschmiegsamkeit auch an unebenen Flächen durch die Elastizität und Plastizität der geschäumten Vorrichtung

ten Haftmassen arbeitet nach dem Schaum-Mix-System. Hierbei wird die thermoplastische Haftmasse unter hohem Druck bei einer Temperatur über dem Erweichungspunkt (ungefähr 120 °C) mit den vorgesehenen Gasen wie zum Beispiel Stickstoff, Luft oder Kohlendioxid in unterschiedlichen Volumenanteilen (etwa 10 Vol.-% bis 80 Vol.-%) in einem Stator/Rotorsystem umgesetzt.

Während der Gasvordruck größer 100 bar ist, betragen die Mischdrucke Gas/Thermoplast im System 40 bis 100 bar, bevorzugt 40 bis 70 bar. Der so hergestellte Haftschaum kann anschließend über eine Leitung in das Auftragswerk gelangen. Bei dem Auftragswerk finden handelsübliche Düsen, Extruder- oder Kammersysteme Verwendung.

Durch die Schäumung der Vorrichtung und die dadurch entstandenen offenen Poren in der Masse sind bei Verwendung eines an sich porösen Trägers die mit der Vorrichtung beschichteten Produkte gut wasserdampf- und luftdurchlässig. Die benötigte Haftmenge wird erheblich reduziert ohne Beeinträchtigung und Wirkungsweise der Eigenschaften.

Vorteilhaft insbesondere für die Verwendung bei medizinischen Produkten ist weiterhin, wenn die Masse partiell auf dem Trägermaterial aufgetragen ist, beispielsweise durch Rasterdruck, Thermosiebdruck, Thermoflexodruck oder Tiefdruck, denn im Vollstrich selbsthaftend ausgerüstete Trägermaterialien können unter ungünstigen Voraussetzun-

gen bei der Applikation mechanische Hautirritationen hervorrufen.

Der partielle Auftrag ermöglicht durch geregelte Kanäle die Abführung des transepidermalen Wasserverlustes und verbessert das Ausdampfen der Haut beim Schwitzen insbesondere bei der Verwendung von luft- und wasserdampfdurchlässigen Trägermateria-

lien. Hierdurch werden Hautirritationen, die durch Stauungen der Körperflüssigkeiten hervorgerufen werden, vermieden. Die angelegten Abführungskanäle ermöglichen ein Ableiten.

- Bevorzugt wird der Auftrag in Form von polygeometrischen Kalotten und ganz besonders von solchen Kalotten, bei denen das Verhältnis Durchmesser zu Höhe kleiner 5:1 ist. Weiterhin ist auch der Aufdruck anderer Formen und Muster auf dem Trägermaterial möglich, so beispielsweise ein Druckbild in Form alphanumerischer Zeichenkombinationen oder Muster wie Gitter, Streifen und Zickzacklinien.
- Die kohäsive Haftmasse kann gleichmäßig auf dem Trägermaterial verteilt sein, sie kann aber auch funktionsgerecht für das Produkt über die Fläche unterschiedlich stark oder dicht aufgetragen sein.

15

20

Das Prinzip des Thermosiebdrucks besteht in der Verwendung einer rotierenden beheizten, nahtlosen, trommelförmigen perforierten Rundschablone, die über eine Düse mit der bevorzugten Masse beschickt wird. Eine speziell geformte Düsenlippe (Rundoder Vierkantrakel) preßt die über einen Kanal eingespeiste Masse durch die Perforation der Schablonenwand auf die vorbeigeführte Trägerbahn. Diese wird mit einer Geschwindigkeit, die der Umgangsgeschwindigkeit der rotierenden Siebtrommel entspricht, mittels einer Gegendruckwalze gegen den Außenmantel der beheizten Siebtrommel geführt.

Die Ausbildung der kleinen Kalotten geschieht dabei nach folgendem Mechanismus:

Die Größe der ausgebildeten Kalotten wird durch den Durchmesser des Siebloches vorgegeben. Entsprechend der Transportgeschwindigkeit der Trägerbahn (Rotationsgeschwindigkeit der Siebtrommel) wird das Sieb vom Träger abgehoben. Bedingt durch die Adhäsion der Haftmasse in der Schmelze und die innere Kohäsion des Hotmelts wird von der auf dem Träger bereits haftenden Basis der Kalotten der in den Löchern begrenzte Vorrat an Heißschmelzhaftmasse konturenscharf abgezogen beziehungsweise durch den Rakeldruck auf den Träger gefördert.

Nach Beendigung dieses Transportes formt sich, abhängig von der Rheologie der Heißschmelzhaftmasse, über der vorgegebenen Basisfläche die mehr oder weniger stark

PCT/EP00/03939

gekrümmte Oberfläche der Kalotte. Das Verhältnis Höhe zur Basis der Kalotte hängt vom Verhältnis Lochdurchmesser zur Wandstärke der Siebtrommel und den physikalischen Eigenschaften (Fließverhalten, Oberflächenspannung und Benetzungswinkel auf dem Trägermaterial) der Haftmasse ab.

5

Bei der Siebschablone im Thermosiebdruck kann das Steg/Loch-Verhältnis kleiner 10:1 sein, bevorzugt kleiner oder gleich 1:1, insbesondere gleich 1:10.

10

Der beschriebene Bildungsmechanismus der Kalotten erfordert bevorzugt saugfähige oder zumindest von der kohäsiven Masse benetzbare Trägermaterialien. Nichtbenetzende Trägeroberflächen müssen durch chemische oder physikalische Verfahren vorbehandelt werden. Dies kann durch zusätzliche Maßnahmen wie zum Beispiel Coronaentladung oder Beschichtung mit die Benetzung verbessernden Stoffen geschehen.

15

Mit dem aufgezeigten Druckverfahren kann die Größe und Form der Kalotten definiert festgelegt werden. Die für die Anwendung relevanten Haftkraftwerte, die die Qualität der erzeugten Produkte bestimmen, liegen bei sachgerechter Beschichtung in sehr engen Toleranzen. Der Basisdurchmesser der Kalotten kann von 10 µm bis 5000 µm gewählt werden, die Höhe der Kalotten von 20 µm bis ca. 2000 µm, bevorzugt 50 µm bis 1000 µm, wobei der Bereich kleiner Durchmesser für glatte Träger, der mit größerem Durchmesser und größerer Kalottenhöhe für rauhe oder stark porige Trägermaterialien vorgesehen ist.

20

Die Positionierung der Kalotten auf dem Träger wird durch die in weiten Grenzen variierbare Geometrie des Auftragswerkes, zum Beispiel Gravur- oder Siebgeometrie, definiert festgelegt. Mit Hilfe der aufgezeigten Parameter kann über einstellbare Größen das
gewünschte Eigenschaftsprofil der Beschichtung, abgestimmt auf die verschiedenen
Trägermaterialien und Anwendungen, sehr genau eingestellt werden.

30

25

Das Trägermaterial wird bevorzugt mit einer Geschwindigkeit von größer 2 m/min, bevorzugt 20 bis 220 m/min, beschichtet, wobei die Beschichtungstemperatur größer als die Erweichungstemperatur zu wählen ist.

Die kohäsive Masse kann mit einem Flächengewicht von größer 3 g/m², bevorzugt zwischen 6 g/m² und 180 g/m², besonders bevorzugt zwischen 9 g/m² und 140 g/m², ganz

besonders bevorzugt zwischen 9 g/m² und 50 g/m² auf dem Trägermaterial aufgetragen sein.

Der prozentuale Anteil, der mit der Haftmasse beschichteten Fläche sollte mindestens 10 % betragen und kann bis zu ungefähr 95 % reichen, für spezielle Produkte bevorzugt 40 % bis 60 % sowie 70 % bis 95 %. Dieses kann gegebenenfalls durch Mehrfachapplikation oder spezielle Verformungsschritte erreicht werden, wobei gegebenenfalls auch Massen mit unterschiedlichen Eigenschaften eingesetzt werden können.

Die Kombination der kohäsiven Haftmassen und der partiellen Beschichtung sichert auf der einen Seite eine sichere Verklebung des medizinischen Produktes auf sich selbst, auf der anderen Seite sind zumindest visuell erkennbare allergische oder mechanische Hautirritationen ausgeschlossen, auch bei einer Anwendung, die sich über mehrere Tage erstreckt. Weiter ist durch große Kalotten ein Massageeffekt festzustellen.

15

25

Je nach Trägermaterial und dessen Temperaturempfindlichkeit kann Masse direkt aufgetragen sein oder zuerst auf einen Hilfsträger aufgebracht und dann auf den endgültigen Träger transferiert werden.

Auch ein nachträgliches Kalandern des beschichteten Produktes und/oder eine Vorbehandlung des Trägers, wie Coronabestrahlung, zur besseren Verankerung der Haftschicht kann vorteilhaft sein.

Weiterhin kann eine Behandlung der Masse mit einer Elektronenstrahl-Nachvernetzung oder einer UV-Bestrahlung zu einer Verbesserung der gewünschten Eigenschaften führen.

Es liegt ebenfalls innerhalb des Erfindungsgedankens, das Trägermaterial zweiseitig zu beschichten.

Als Trägermaterialien eignen sich alle starren und elastischen Flächengebilde aus synthetischen und natürlichen Rohstoffen. Bevorzugt sind Trägermaterialien, die nach Applikation der Haftmasse so eingesetzt werden können, daß sie Eigenschaften eines funktionsgerechten Verbandes erfüllen.

WO 00/68334

Speziell für orthopädische Anwendungen sollten die Materialien eine Höchstzugkraft von größer 1000 cN/cm, bevorzugt 2000 cN/cm bis 22000 cN/cm, aufweisen, damit diese eine funktionsgerechte Unterstützung zeigen.

PCT/EP00/03939

Ferner sollte die Höchstzugkraft-Dehnung der Trägermaterialien bei einer Belastung von 10 N /cm weniger als 30 % betragen, besonders weniger als 30 %. Bei Langzugbinden ist der Bereich von 150 % bis 250 % bevorzugt. Bei Kurzzug- und Mittelzugbinden ist ein Bereich von 50 bis 150 % vorteilhaft und für Unterzugsbinden und Verbandsstoffe ist der Dehnungsbereich von 5 % bis 100 %.

10

15

20

25

30

Als Trägermaterialien finden insbesondere Verwendung Textilien wie Gewebe, Gewirke, Gelege, Vliese, Laminate, Netze, aber auch Folien, Schäume und Papiere. Weiter können diese Materialien vor- beziehungsweise nachbehandelt werden. Gängige Vorbehandlungen sind Corona und Hydrophobieren; geläufige Nachbehandlungen sind Kalandern, Tempern, Kaschieren, Stanzen und Eindecken.

Das mit der Masse beschichtete Trägermaterial kann eine Luftdurchlässigkeit von größer 1 cm³/(cm² x s), insbesondere größer 70 cm³/(cm² x s), bevorzugt 5 cm³/(cm² x s) bis 200 cm³/(cm² x s), ganz besonders bevorzugt 15 cm³/(cm² x s) bis 120 cm³/(cm² x s), aufweisen, des weiteren eine Wasserdampfdurchlässigkeit von größer 500 g/(m² x 24h), bevorzugt 770 g/(m² x 24h) bis 5100 g/(m² x 24h), besonders bevorzugt 990 g/(24h x m²) bis 3000 g/(24h x m²).

Schließlich kann die Vorrichtung nach dem Beschichtungsvorgang mit einem klebstoffabweisenden Trägermaterial, wie silikonisiertes Papier, eingedeckt oder mit einer Wundauflage oder einer Polsterung versehen werden.

Anschließend werden die Vorrichtungen in der gewünschten Größe ausgestanzt.

Besonders vorteilhaft ist, daß die Vorrichtung sterilisiert, bevorzugt  $\gamma$ -(gamma) sterilisiert, ist. Dieses ist besonders geeignet für eine nachträgliche Sterilisation eines Polymersystems auf Blockcopolymerbasis, welche keine Doppelbindungen enthalten. Dieses gilt insbesondere für das bevorzugte Styrol-Propylen-Ethylen-Styrol- und Styrol-Ethylen-Butylen-Blockcopolymerisat. Es treten hierbei keine für die Anwendung signifikanten Änderungen in den Eigenschaften auf.

Ein weiterer Vorteil der vollhydrierten Polymere und Zusatzstoffe ist die hohe Lichtechtheit. Im ungefüllten Zustand lassen sich klare bis nur leichtgelbliche Verbindungen mit einer Hazen-Zahl von weniger als 3, bevorzugt 0 bis 2, herstellen.

Die Hazen-(Farb)zahl (nach dem amerikanischen Wasseringenieur A. Hazen) ist die Anzahl mg Platin [als Kaliumhexachloroplatinat(IV) mit Cobald(II)-chloridhexahydrat im Verhältnis 1,246:1 in 1000 ml wäßriger Salzsäure gelöst], die in gleicher Schichtdicke die (annähernd) gleiche Farbe wie die Probe aufweist (Quelle: Römpp Lexikon Chemie - Version 1.3, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1997).

10

15

20

25

30

Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann eine Haftkraft auf der Trägerrückseite von mindestens 0,2 N/cm aufweisen, besonders eine Haftkraft zwischen 0,3 N/cm und 5 N/cm, besonders bevorzugt zwischen 0,4 N/cm und 3,0 N/cm. Auf anderen Untergründen werden so gut wie keine Haftkräfte erreicht werden. Insbesondere auf der Haut sind Haftkräfte kleiner 0,3 N/cm festzustellen.

Die Haftwerte (Haftseite zu Haftseite) im 180°-Winkel der Probebeschichtungen auf einem Polyesterfilm betrugen beispielsweise für die Haftmasse A (siehe vorherige Tabelle) bei einem Masseauftrag von 20 g/m² 22 cN/cm und für die Haftmasse B bei einem Masseauftrag 18 g/cm² 37 cN/cm.

Im folgenden werden vorteilhafte erfindungsgemäße Trägermaterialien mit ihren Eigenschaften offenbart.

## Trägermaterial A

- Das mit Haftmasse beschichtete Trägermaterial weist eine Luftdurchlässigkeit von mehr als 15 cm³/(cm² x s) und eine Wasserdampfdurchlässigkeit von mehr als 500 g/(24 x s) auf.
- Die Haftmasse beinhaltet eine oder mehrere SEBS- und/oder SEPS-Tri-Blockcopolymertype/n.

- Die Summe der Gewichtsprozente aller Blockcopolymeren in der Haftmasse beträgt 30 Gew.-% bis 70 Gew.-%.
- Die Haftmasse beinhaltet ein aliphatisches und ein aromatisches Kohlenwasserstoffharz.
- Das Trägermaterial weist einen Auftrag der Haftmassen von 6 bis 180 g/m² auf.
  - Die Hazen-Zahl ist kleiner 3.

# Trägermaterial B

10

15

5

- Das mit Haftmasse beschichtete Trägermaterial weist eine Luftdurchlässigkeit von mehr als 15 cm³/(cm² x s) und eine Wasserdampfdurchlässigkeit von mehr als 500 g/(24 x s) auf.
- Die Haftmasse beinhaltet eine oder mehrere SEPS- und/oder SEBS-Dri-Blockcopolymertype/n.
- Die Summe der Gewichtsprozente aller Blockcopolymeren in der Haftmasse beträgt 30 Gew.-% bis 70 Gew.-%.
- Die Haftmasse beinhaltet ein aliphatisches und ein aromatisches Kohlenwasserstoffharz.
- Das Trägermaterial weist einen Auftrag der Haftmassen von 6 bis 180 g/m² auf.
  - Die Hazen-Zahl ist kleiner 3.

Das Trägermaterial eignet sich besonders für medizinische Produkte, insbesondere 25 Pflaster, medizinische Fixierungen, Wundabdeckungen, orthopädische oder phlebologische Bandagen und Binden.

Des weiteren ist aber die Verwendung des Trägermaterials für technische, reversible Fixierungen, die ohne Beschädigung des Untergrunds zu lösen sind, möglich.

30

Im folgenden sollen anhand mehrerer Figuren Vorrichtungen zur Herstellung erfindungsgemäßer Trägermaterialien dargestellt werden.

Im einfachsten Fall nach Figur 1 besteht die Vorrichtung aus einer Ab- (1) und Aufrollung (2) sowie der Trägerbahn (4) und der Spinndüse (3).

Zur Optimierung der Eigenschaften können gemäß Figur 2 auch mehrere Düsen (3) in Reihe geschaltet werden.

Für spezielle Träger kann eine Corona-Vorbehandlung (6) oder nachträgliche Kalanderstation in den Versuchsaufbau mit aufgenommen werden, wie es in Figur 3 gezeigt ist. Ferner ist es möglich, die beschichteten Seiten des Trägermaterials unterschiedlich auszurüsten. Vorteilhaft kann eine Kombination aus einer versponnenen Haftmasse mit einer partiellen Punktbeschichtung sein. Die Haftmassen der verschiedenen Seiten können gegebenenfalls auch unterschiedlich sein. Eine besondere Ausführung weist auf einer Seite eine SEBS Haftmasse auf während die andere Seite eine SEPS basierende Haftmasse beinhaltet.

15

10

Im folgenden sollen Beispiele der Erfindung beschrieben werden, ohne die Erfindung dadurch unnötig einschränken zu wollen.

20

## Beispiel 1

Erfindungsgemäß wurde eine auf sich selbst haftende Binde hergestellt, welche beidseitig mit einer Haftmasse besponnen wurde. Die Binde kann aufgrund ihrer nachfolgend beschriebenen Eigenschaften zur Anwendung als Unterzugsmaterial für Stützverbände dienen, welches auch aufgrund der Indikationen mehrtägig an Gelenken des menschlichen Bewegungsapparates zu applizieren sind.

Das Trägermaterial bestand aus einem unelastischen Baumwollgewebe mit einer Höchstzugkraft von größer 15 N/cm und einer Höchstzugkraft-Dehnung von kleiner 40 %.

30

25

Diese kohäsive Haftmasse setzte sich wie folgt zusammen:

- ein SEPS Blockcopolymer, welches aus harten und weichen Segmenten bestand und einem Styrolgehalt im Polymer von 13 Mol.-%; der Anteil an der Masse betrug 65 Gew.-% (Kuraray Co.)
- ein Paraffinkohlenwasserstoffharz mit einem Anteil an der Masse von 34 Gew.-%
- ein Alterungsschutzmittel mit einem Anteil von weniger als 1,0 Gew.-% (Irganox 1010
   Ciba)

Die eingesetzten Komponenten wurden in einem Thermomischer bei 185 °C 3,5 h homogenisiert.

Der Erweichungspunkt dieser Haftmasse betrug ca. 85 °C (DIN 52011), und die Haftmasse zeigte eine Viskosität von 2100 mPas bei 175 °C (DIN 53018, Brookfield DV II, Sp. 21). Die Glasübergangstemperatur betrug nach oben genannter Methode weniger als -50 °C.

Die Haftmasse wurde mit einer Düse versponnen und flächig auf den Träger appliziert. Die direkte, beidseitige Beschichtung erfolgte mit 20 m/min bei einer Temperatur von 130 °C. Das Trägermaterial wurde mit 22 g/m² beschichtet.

Es wurden Haftkräfte von 0,6 N/cm auf sich selbst festgestellt. Ein Verkleben mit der Haut ist nicht beobachtet worden.

#### Beispiel 2

Dieses Beispiel beschreibt einen Vliesstoff aus drei Lagen mit einer flexiblen Mittelschicht aus Polypropylen und zwei äußeren Lagen bestehend aus der Haftmasse. Die Höchstzugkraft des Flächengebildes betrug nach dem Verfestigen 25 N/cm, die Höchstzugkraft-Dehnung betrug 48 %. Das Flächengewicht der Mittelschicht betrug 33 g/m², die der äußeren Lagen betrugen 17 und 5 g/m².

30 Als Haftmasse setzte sich wie folgt zusammen:

WO 00/68334

ein SEPS Blockcopolymer (Septon 2002, Kuraray)	100
ein aromatisches Kohlenwasserstoffharz (Kristalex F85, Hercules)	38
ein alinhatisches Kohlenwasserstoffharz (Escorez 5380, Exxon)	38

WO 00/68334		PCT/EP00/03939
	19	

ein Mineralöl (Odina G33)	75
Irganox 1010	2

Die Haftmasse wurde bei 185 °C in einem Thermomischer homogenisiert. Der tan δ der Haftmasse betrug bei 25 °C und einer Frequenz von 100 rad/s 0,14. Die Haftmasse wurde mit einer Düse versponnen und flächig auf den Träger appliziert. Die direkte, flächige Beschichtung wurde bei einer Temperatur von 137 °C mit einer Bahngeschwindigkeit von 35 m/min durchgeführt. Die Haftkraft wurde mit 13 cN/cm bestimmt.

# Beispiel 3

Beispiel 3 offenbart eine Binde für orthopädische Zwecke. Hier wurde ein elastisches Gewebe auf Basis einer Baumwoll/Elastanmischung verwendet. Das Gewebe hatte im ungedehnten Zustand ein Flächengewicht von 150g/m². Die Anzahl der Kettfäden betrug 14/cm. Das Gewebe war so konstruiert, daß dem Elastomerfaden, welcher mit zwei Baumwollfäden umwunden ist, 4 gekräuselte Baumwollfäden folgten. Die Höchstzugkraft des Flächengebildes betrug nach dem Verfestigen 23 N/cm und die Höchstzugkraft-Dehnung betrug 130 %.

20

25

5

10

15

Als Haftmasse setzte sich wie folgt zusammen:

elli SEBS Blockcopolymer (Kraton G 1652, Shell)	59,8
ein aromatisches Kohlenwasserstoffharz (Kristalex F85, Hercules)	4,8
ein aliphatisches Kohlenwasserstoffharz (Escorez 5380, Exxon)	4,9
ein Mineralöl (Pioneer 2071, Hansen & Rosenthal)	29,9
Irganox 1010	0,6

Die Haftmasse wurde bei 185 °C in einem Thermomischer homogenisiert. Der tan δ der Haftmasse betrug bei 25 °C und einer Frequenz von 100 rad/s 0,05. Die Haftmasse wurde unter Verwendung des Thermosiebdrucks partiell auf den Träger appliziert. Es wurde hierfür eine 60 mesh/200 μm der Fa. Stork verwendet. Die Beschichtung wurde

bei einer Temperatur von 137 °C mit einer Bahngeschwindigkeit von 35 m/min durchgeführt. Die Haftkraft wurde mit 0,63 cN/cm bestimmt.

20

PCT/EP00/03939

400

# Beispiel 4

5

10

15

Hier wird eine Binde für phlebologische Zwecke offenbart. Es wurde ein elastisches Gewebe, welches auf verdrillten Baumwollfäden basierte, verwendet. Das Gewebe hatte im ungedehnten Zustand ein Flächengewicht von 300g/m². Die Anzahl der Kettfäden betrug 17/cm. Die Höchstzugkraft des Flächengebildes betrug nach dem Verfestigen 120 N/cm und die Höchstzugkraft-Dehnung betrug 110 %.

Als Haftmasse setzte sich wie folgt zusammen:

ein SEBS Blockcopolymer (Kraton G 1652, Shell)	100
ein aromatisches Kohlenwasserstoffharz (Kristalex F85, Hercules)	28
ein aliphatisches Kohlenwasserstoffharz (Escorez 5380, Exxon)	12
ein Mineralöl (Pioneer 2076, Hansen & Rosenthal)	60
Irganox 1010	· <b>2</b>

20

Die Haftmasse wurde bei 175 °C in einem Thermomischer homogenisiert. Der tan δ der Haftmasse betrug bei 25 °C und einer Frequenz von 100 rad/s 0,05. Die Haftmasse wurde unter Verwendung eines Schaumgenerators (Fa. Nordson) geschäumt und vollflächig auf den Träger appliziert. Es entstand hierdurch ein unruhiges Beschichtungsbild. Der Schäumungsgrad der Haftmasse betrug 48 %. Die Beschichtung wurde bei einer Temperatur von 141 °C mit einer Bahngeschwindigkeit von 5 m/min durchgeführt. Die Haftkraft wurde mit 0,83 cN/cm bestimmt. Ein Verkleben auf der Haut wurde nicht festgestellt. Die Binde zeigte eine Luftdurchlässigkeit von 26 cm³/(cm² x s).

30

25

# Beispiel 5

Für eine spezielle Verbandsfixierung wurde eine sehr offene Gaze beschichtet. Die Höchstzugkraft des Flächengebildes betrug nach dem Verfestigen 13 N/cm, die Höchstzugkraft-Dehnung betrug 21 %. Das Flächengewicht der Gaze betrug 32 g/m².

Als Haftmasse setzte sich wie folgt zusammen:

ein SEBS Blockcopolymer (Kraton G 1652, Shell)	100
ein aromatisches Kohlenwasserstoffharz (Kristalex F85, Hercules)	28
ein aliphatisches Kohlenwasserstoffharz (Escorez 5380, Exxon)	12
ein Mineralöl (Pioneer 2076, Hansen & Rosenthal)	60
Irganox 1010	2

10

15

5

Die Haftmasse wurde bei 180 °C in einem Thermomischer homogenisiert. Der tan  $\delta$  der Haftmasse gemessen bei 25 °C und einer Frequenz von 100 rad/s betrug 0,05. Die Haftmasse wurde mit einer Düse versponnen und flächig mit 20 g/m² je Seite auf den Träger appliziert. Die direkte, flächige Beschichtung wurde bei einer Temperatur von 137 °C mit einer Bahngeschwindigkeit von 35 m/min durchgeführt. Die Haftkraft wurde mit 63 cN/cm bestimmt.

# Patentansprüche

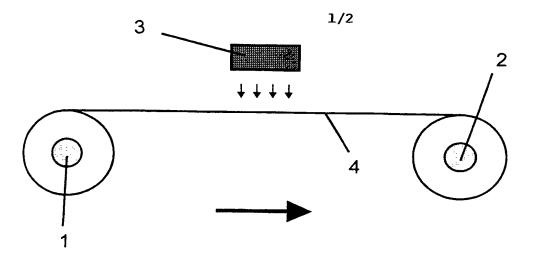
- Mindestens einseitig haftklebrig beschichtetes Trägermaterial für medizinische Zwecke mit einer Höchstzugkraft von mindestens 800 cN/cm und einer Haftkraft auf der Trägerrückseite von nicht weniger als 10 cN/cm, wobei die auf dem Trägermaterial aufgebrachte latexfreie, kohäsive Haftmasse ein oder mehrere Blockcopolymere mit einem Styrolgehalt von weniger als 65 Gew.-% beinhaltet und
   bei einer Temperatur von 25 °C und einer Frequenz von 100 rad/s einen tan δ von
- weniger als 0,4 aufweist.
- Trägermaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftmasse auf Blockcopolymerbasis aufgebaut ist, insbesondere A-B- oder A-B-A-Blockcopolymere oder deren Mischungen, wobei Phase A vornehmlich Polystyrol oder dessen Derivate und Phase B Ethylen, Propylen, Butylen, Butadien, Isopren oder deren Mischungen, hierbei besonders bevorzugt Ethylen, Propylen und Butylen oder deren Mischungen, sind.
- 3. Trägermaterial gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der gesamte Styrolanteil im Polymer niedriger als 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 35 Gew.-%, ist.
- 4. Trägermaterial nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftmassen bei einer Frequenz von 0,1 rad/s eine dynamisch-komplexe Glasübergangstemperatur von weniger als -30 °C, bevorzugt von weniger als -50 °C, ganz besonders bevorzugt von -55 °C bis -150 °C, aufweisen.
- 5. Trägermaterial nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftmasse partiell aufgetragen ist und/oder mit einem Inertgas geschäumt ist.
  - 6. Trägermaterial nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftmasse durch Rasterdruck, Thermosiebdruck oder Tiefdruck aufgebracht ist.

- 7. Trägermaterial nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftmasse in Form von polygeometrischen Kalotten auf das Trägermaterial gebracht wird.
- 5 8. Trägermaterial nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftmasse mit einem Flächengewicht von größer 3 g/m², bevorzugt zwischen 6 g/m² und 180 g/m², ganz besonders bevorzugt zwischen 9 g/m² und 140 g/m², auf dem Trägermaterial beschichtet ist.
- 9. Trägermaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Höchstzugkraft-Dehnung des Trägermaterials weniger als 300 %, bevorzugt 5 bis 100 %, 50 bis 150% oder 150% bis 250 %, besonders bevorzugt weniger als 30 % beträgt und/oder die Höchstzugkraft 1000 bis 22000 cN/cm.

15

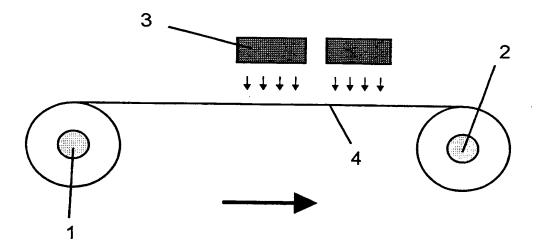
- 10. Trägermaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftkraft des beschichteten Trägermaterials zwischen 0,4 N/cm und 3,0 N/cm.
- 11. Trägermaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das haftklebrig ausgerüstete Trägermaterial nach der Applikation eingedeckt oder mit einer Wundauflage, Polsterung versehen wird.
- 12. Trägermaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das haftklebrig ausgerüstete Trägermaterial sterilisiert ist, bevorzugt γ (gamma)-sterilisiert.
  - 13. Verwendung eines Trägermaterials gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche für medizinische Produkte, insbesondere Pflaster, medizinische Fixierungen, Wundabdeckungen, orthopädische oder phlebologische Bandagen und Binden.
  - 14. Verwendung eines Trägermaterials gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche für technische, reversible Fixierungen, die ohne Beschädigung des Untergrunds zu lösen sind.

	•			
				•
				·



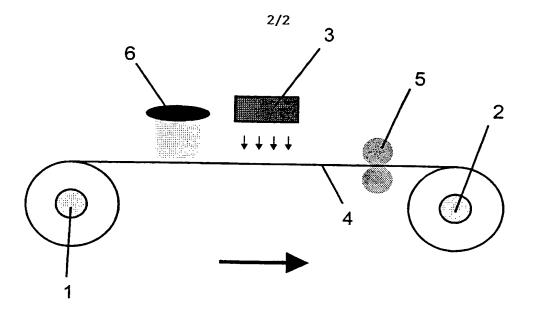
5

Figur 1



Figur 2

		<u>.</u>	
		,	



Figur 3

			•
			ſ
			÷
	·		
			,

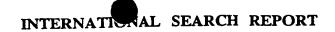
# INTERNATIONAL SEARCH REPORT



Inte Jonal Application No PCT/EP 00/03939

A. CLASSI IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C09J7/04 A61L15/58		
Assorting to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	antion and IDO	
	SEARCHED	callul and IPC	
	ocumentation searched (classification system followed by classifica	tion symbols)	
IPC 7	C09J A61L A61F		
Documental	tion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields so	earched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data b	ase and, where practical, search terms used	j)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	Hevant passages	Relevant to claim No.
			<del></del>
Α	EP 0 826 380 A (BEIERSDORF AG) 4 March 1998 (1998-03-04) cited in the application page 2, line 48 - line 57 page 3, line 53 - line 59 page 4, line 8 - line 11		1-14
A	page 4, line 51 - line 58 page 5, line 31 - line 40 examples  DE 196 20 107 A (BEIERSDORF AG) 20 November 1997 (1997-11-20) page 2, line 23 - line 65 page 3, line 50 - line 65 example 1		1-14
		-/	
X Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.
° Special ca	ategories of cited documents :		
"A" docume	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention	the application but eory underlying the
filing o	date ent which may throw doubts on priority claim(s) or	"X" document of particular relevance; the c cannot be considered novel or cannot involve an investiga etca when the de-	be considered to
which	is cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified)	involve an inventive step when the do "Y" document of particular relevance; the c	laimed invention
"O" docum	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an in- document is combined with one or mo	ventive step when the pre other such docu-
"P" docum	means ent published prior to the international filing date but	ments, such combination being obvious in the art.	·
	han the priority date claimed	"&" document member of the same patent	
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea 06/09/2000	arcn report
ļ			
Name and	mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL − 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31−70) 340−2040, Tx. 31 651 epo nl,  Fax: (+31−70) 340−3016	Authorized officer  Schlicke, B	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)



Inte. onal Application No
PCT/EP 00/03939

		PCT/EP 00/03939
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
ategory °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 885 942 A (FULLER H B LICENSING FINANC) 23 December 1998 (1998-12-23) cited in the application claims 1-3,8,12-16	1-14
	<pre>cited in the application</pre>	1-14



**Q** 

Inte Ional Application No PCT/EP 00/03939

#### Publication Patent document Patent family **Publication** cited in search report date member(s) date EP 0826380 Α 04-03-1998 DE 19631422 A 12-02-1998 ΑU 2870497 A 12-02-1998 DE 19620107 20-11-1997 Α AT 194277 T 15-07-2000 AU 710553 B 23-09-1999 ΑU 2773197 A 09-12-1997 DE 59701977 D 10-08-2000 WO 9743993 A 27-11-1997 EP 0901357 A 17-03-1999 EP 0885942 EP Α 23-12-1998 0991730 A 12-04-2000 WO 9858035 A 23-12-1998 US 5453319 26-09-1995 5342685 A Α US 30-08-1994 AU 659749 B 25-05-1995 ΑU 4285893 A 13-12-1993 BR 9306154 A 23-06-1998 CA 2125872 A 25-11-1993 DE 69311807 D 31-07-1997 DE 69311807 T 12-02-1998 EP 0641369 A 08-03-1995 ES 2105271 T 16-10-1997 IL 105455 A 31-01-1996 JP 2886686 B 26-04-1999 JP 7506747 T 27-07-1995 9302428 A MX 28-02-1994 WO 9323488 A 25-11-1993

		c .
		•
		•

Int. Jonales Aktenzeichen PCT/EP 00/03939

A. KLASSIF IPK 7	Fizierung des anmeldungsgegenstandes C09J7/04 A61L15/58		
Nach der Int	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	sifikation und der IPK	
B. RECHER	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol CO9J A61L A61F	e) .	
	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sov		
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evtl. verwendete S	Suchbegriffe)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 826 380 A (BEIERSDORF AG) 4. März 1998 (1998-03-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 48 - Zeile 57 Seite 3, Zeile 53 - Zeile 59 Seite 4, Zeile 8 - Zeile 11 Seite 4, Zeile 51 - Zeile 58 Seite 5, Zeile 31 - Zeile 40 Beispiele		1-14
Α	DE 196 20 107 A (BEIERSDORF AG) 20. November 1997 (1997-11-20) Seite 2, Zeile 23 - Zeile 65 Seite 3, Zeile 50 - Zeile 65 Beispiel 1	/	1-14
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
<ul> <li>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</li> <li>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> <li>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Effindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Prinz</li></ul>			
	25. August 2000	Absendedatum des internationalen Re 06/09/2000	u erchenderichts
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.	Bevollmächtigter Bediensteter  Schlicke, B	
1	Fax: (+31-70) 340-3016	John Toke, b	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

•

Int. ionales Aktenzeichen PCT/EP 00/03939

		FC1/EF 00/03939
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommend	den Teile Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 885 942 A (FULLER H B LICENSING FINANC) 23. Dezember 1998 (1998-12-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-3,8,12-16	1-14
A	US 5 453 319 A (GOBRAN RAMSIS) 26. September 1995 (1995-09-26) Beispiele 1-9; Tabellen 1,2 Ansprüche 1-7	1-14
		•.

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte onales Aktenzeichen PCT/EP 00/03939

Im Recherchenbericht Datum der Mitglied(er) der Datum der Veröffentlichung Patentfamilie Veröffentlichung angeführtes Patentdokument 04-03-1998 19631422 A EP 0826380 DE 12-02-1998 AU 2870497 A 12-02-1998 DE 19620107 20-11-1997 AT 194277 T 15-07-2000 Α ΑU 710553 B 23-09-1999 ΑU 2773197 A 09-12-1997 DE 59701977 D 10-08-2000 WO 9743993 A 27-11-1997 EP 0901357 A 17-03-1999 EP EP 0885942 23-12-1998 0991730 A 12-04-2000 Α WO 9858035 A 23-12-1998 US 5453319 Α 26-09-1995 US 5342685 A 30-08-1994 ΑU 659749 B 25-05-1995 ΑU 4285893 A 13-12-1993 BR 9306154 A 23-06-1998 CA 2125872 A 25-11-1993 DE 69311807 D 31-07-1997 DE 69311807 T 12-02-1998 EP 0641369 A 08-03-1995 ES 2105271 T 16-10-1997 IL 105455 A 31-01-1996 JP 2886686 B 26-04-1999 JP 7506747 T 27-07-1995 MX 9302428 A 28-02-1994 WO 9323488 A 25-11-1993

٩. 7 į